

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-529033

(P2010-529033A)

(43) 公表日 平成22年8月26日 (2010.8.26)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>C O 7 D 211/14</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D 211/14		4 C O 3 4
<b>C O 7 D 223/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D 223/04		4 C O 5 4
<b>C O 7 D 471/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D 471/10	1 O 1	4 C O 6 5
<b>C O 9 K 5/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 K 5/00	D	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2010-510481 (P2010-510481)	(71) 出願人	309028329
(86) (22) 出願日	平成20年5月29日 (2008.5.29)		インビスタ テクノロジーズ エス エイ
(85) 翻訳文提出日	平成21年12月1日 (2009.12.1)		アール エル
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/065048		スイス・9000サンガレン・ペスタロッ
(87) 国際公開番号	W02008/150842		ツイシュトラッセ2・ツアイクニーデルラ
(87) 国際公開日	平成20年12月11日 (2008.12.11)		ススングサンガレン
(31) 優先権主張番号	60/941,406	(74) 代理人	110000741
(32) 優先日	平成19年6月1日 (2007.6.1)		特許業務法人小田島特許事務所
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	フオーシス、スチユワート
			アイルランド・ベルファスト ビーティ7
			3デイキュー・アナデイルグリーン40
		(72) 発明者	セツドン、ケネス・アール
			アイルランド・ベルファスト ビーティ9
			5エイジー・ストランミリスロード・ザク
			イーンズユニバーシティオブベルファスト
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解質としてのイオン性液体

## (57) 【要約】

本発明はイオン性液体組成物およびイオン性液体の製造方法に関する。イオン性液体は開示された式 I を含有するカチオンを含んでなり、そしてここで  $n$  は 1 または 2 であり、 $R^1$  は H、 $C_1 - C_{12}$  アルキル、アリールよりなる群から選択され、または  $R^2$  と一緒になって複素環式環を形成でき、そして  $R^2$  は H、 $C_1 - C_{12}$  アルキル、アリールよりなる群から選択され、または  $R^1$  と一緒になって複素環式環を形成でき、そして  $R^3$  は水素および  $C_1 - C_{12}$  アルキルよりなる群から選択され、ここで  $n$  が 1 である場合には、 $R^3$  は  $C_1 - C_{12}$  アルキルであり、そしてここで  $R^1$  および  $R^2$  は同時に水素から選択されない。ここに提示されたイオン性液体組成物の製造方法はここで開示された式 I I の化合物の少なくとも 1 回の N - 置換で開始し、そしてここで  $n$  は 1 または 2 であり、 $R^3$  は水素および  $C_1 - C_{12}$  アルキルよりなる群から選択され、ここで  $n$  が 1 である場合には、 $R^3$  は  $C_1 - C_{12}$  アルキルである。電気 - 化学的酸化方法を少なくとも包含する化学方法におけるイオン性液体の使用もさらに提示される。

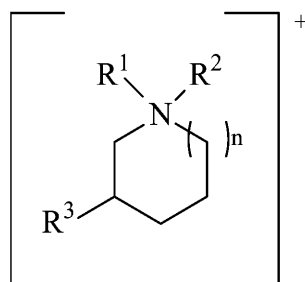
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式 I :

## 【化 1】



10

式 I

[ 式中、

n は 1 または 2 であり、

R<sup>1</sup> は H、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> アルキル、アリールよりなる群から選択され、または R<sup>2</sup> と一緒になって複素環式環を形成でき、そして

R<sup>2</sup> は H、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> アルキル、アリールよりなる群から選択され、または R<sup>1</sup> と一緒になって複素環式環を形成でき、そして

R<sup>3</sup> は水素および C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> アルキルよりなる群から選択され、

ここで n が 1 である場合には、R<sup>3</sup> は C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> アルキルであり、そしてここで R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は同時に水素から選択されない]

に従うカチオンを含んでなるイオン性液体。

20

## 【請求項 2】

n = 1 でありそして R<sup>3</sup> がメチル基である、請求項 1 に記載のイオン性液体。

## 【請求項 3】

n = 2 でありそして R<sup>3</sup> が水素である、請求項 1 に記載のイオン性液体。

## 【請求項 4】

R<sup>1</sup> がメチル基である、請求項 1 - 3 のいずれか 1 項に記載のイオン性液体。

30

## 【請求項 5】

R<sup>2</sup> がブチル基である、請求項 1 - 4 のいずれか 1 項に記載のイオン性液体。

## 【請求項 6】

ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、ジシアナミド、ヘキサハロホスフェート類、テトラハロボレート類、ハライド類、ナイトレート類、サルフェート類、ホスフェート類、カーボネート類、スルホネート類、カルボキシレート類およびシリケート類よりなる群から選択されるアニオン X<sup>-</sup> をさらに含んでなる、前記請求項のいずれか 1 項に記載のイオン性液体。

40

## 【請求項 7】

スルホネート類およびカルボキシレート類がそれぞれアルキルスルホネート類およびアルキルカルボキシレート類である、請求項 6 に記載のイオン性液体。

## 【請求項 8】

X<sup>-</sup> がビス(トリフルオロメタンズルホニル)イミドである、請求項 6 に記載のイオン性液体。

## 【請求項 9】

X<sup>-</sup> がジシアナミドである、請求項 6 に記載のイオン性液体。

## 【請求項 10】

1 - ブチル - 1 - メチル - アゼパニウムビス(トリフルオロメタンズルホニル)イミドである請求項 6 または 8 に記載のイオン性液体。

50

## 【請求項 1 1】

1 - ブチル - 1 - メチル - アゼパニウムジシアナミドである請求項 6 または 9 に記載のイオン性液体。

## 【請求項 1 2】

6 - アゾニア - スピロ [ 5 , 6 ] ドデカンビス ( トリフルオロメタンスルホニル ) イミドである請求項 6 または 8 に記載のイオン性液体。

## 【請求項 1 3】

6 - アゾニア - スピロ [ 5 , 6 ] ドデカンジシアナミドである請求項 6 または 9 に記載のイオン性液体。

## 【請求項 1 4】

1 - ブチル - 1 , 3 - ジメチルピペリジニウムビス ( トリフルオロメタンスルホニル ) イミドである請求項 6 または 8 のいずれか 1 項に記載のイオン性液体。

## 【請求項 1 5】

1 - ブチル - 1 , 3 - ジメチルピペリジニウムジシアナミドである請求項 6 または 9 のいずれか 1 項に記載のイオン性液体。

## 【請求項 1 6】

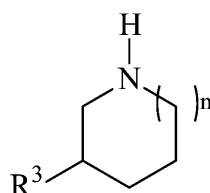
化学方法における請求項 1 - 1 5 のいずれか 1 項に記載のイオン性液体の使用。

## 【請求項 1 7】

請求項 1 - 1 5 に記載のイオン性液体の製造方法であって、該方法が

式 I I :

【化 2】



## 式 II

[ 式中、

n は 1 または 2 であり、

R<sup>3</sup> は水素および C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> アルキルよりなる群から選択され、

ここで n が 1 である場合には、R<sup>3</sup> は C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> アルキルである ]

の化合物の少なくとも 1 回の N - 置換を含んでなる方法。

## 【請求項 1 8】

2 回の N - 置換段階が行われる、請求項 1 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 1 9】

N - 置換剤がアルキルハライド類、アルキルスルホネート類、アリールスルホネート類、アルキルサルフェート類およびアリールサルフェート類よりなる群から選択される、請求項 1 7 または請求項 1 8 に記載の方法。

## 【請求項 2 0】

方法が 1 回の N - 置換段階を含んでなりそして N - 置換段階のアニオン成分がイオン性液体アニオン X<sup>-</sup> である、請求項 1 7 - 1 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 2 1】

方法が 2 回の N - 置換段階を含んでなりそして第二の N - 置換段階のアニオン成分がイオン性液体アニオン X<sup>-</sup> である、請求項 1 7 - 1 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 2 2】

N - 置換された塩生成物とイオン交換剤のイオン交換をさらに含んでなる請求項 1 7 - 1 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 23】

イオン交換剤がビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、ジシアナミド、ヘキサハロホスフェート類、テトラハロボレート類、ハライド類、ナイトレート類、サルフェート類、ホスフェート類、カーボネート類、スルホネート類、カルボキシレート類およびシリケート類よりなる群から選択される $X^-$ を含んでなる、請求項 22 に記載の方法。

## 【請求項 24】

スルホネート類およびカルボキシレート類がそれぞれアルキルスルホネート類およびアルキルカルボキシレート類である、請求項 23 に記載の方法。

## 【請求項 25】

$X^-$  がビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドである、請求項 23 に記載の方法

10

## 【請求項 26】

アニオン $X^-$  がジシアナミドである、請求項 23 に記載の方法。

## 【請求項 27】

イオン交換溶液がアニオン $X^-$  の金属塩である、請求項 22 - 26 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 28】

金属がアルカリ金属またはアルカリ土類金属である、請求項 27 に記載の方法。

## 【請求項 29】

式 I I の化合物がアゼパンである請求項 17 - 28 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

## 【請求項 30】

式 I I の化合物が 3 - メチルピペリジンである、請求項 17 - 28 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 31】

式 I I の化合物が 1, 6 - ヘキサンジアミンの製造の副生物である、請求項 17 に記載の方法。

## 【請求項 32】

式 I I の化合物が 2 - メチル - 1, 5 - ペンタンジアミンの製造の副生物である、請求項 17 に記載の方法。

## 【請求項 33】

イオン性液体の製造における前駆体としてのアゼパンおよび 3 - メチルピペリジンの使用。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

発明の分野

本発明はイオン性液体として有用である複素環式化合物に関する。この出願は 2007 年 6 月 1 日に提出された暫定出願番号第 60 / 941, 406 号の優先権を主張する。この出願はここに引用することにより暫定出願番号第 60 / 941, 406 号をその内容とする。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

背景

イオン性液体は本質的にイオン、すなわち溶融塩、だけを含む液体であるが、ある種のイオン性液体は液体の大部分が分子種よりむしろイオン種から構成されている動的平衡状態にある。ここで使用される際には、用語「イオン性液体」はイオンから構成される液体をさす。1つの態様では、用語「イオン性液体」は約 100 以下において液体であるイオンから構成される液体をさす。

## 【0003】

イオン性液体は概ね有機カチオンの塩よりなる。有機カチオン、例えば N - メチル - N

50

- アルキルピロリジニウム、N - アルキルピリジニウム、1 - アルキル - 3 - アルキルイミダゾリウム、およびテトラアルキルアンモニウムイオン、は概ね嵩高くそして非対称性である。ハライド類から無機アニオン、例えばヘキサフルオロホスフェートおよびテトラフルオロボレート、ないしビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、トロフルオロアセテートまたはトルエン - 4 - スルホネートのような大きな有機アニオンまでの多くの異なるアニオンを使用することができる。例えば、特許文献 1 は可変長さのアルキル Spacer によりピロリジン環から分離されている懸垂アンモニウムカチオンを有する N - 置換されたピロリジノン類を基にした組成物を教示している。特許文献 2 はピラゾリウムアルキルサルフェート類およびそれらの製造方法を教示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】米国特許第 7, 157, 588 B 2 号明細書

【特許文献 2】国際公開第 2006 / 136529 号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は新規なイオン性液体組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

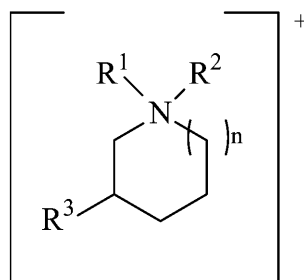
【0006】

発明の記述

本発明によると、式 I : -

【0007】

【化 1】



式 I

【0008】

[ 式中、

n は 1 または 2 であり、

R¹ は H、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> アルキル、アリーールよりなる群から選択され、または R² と一緒になって複素環式環を形成でき、そして

R² は H、C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> アルキル、アリーールよりなる群から選択され、または R¹ と一緒になって複素環式環を形成でき、そして

R³ は水素および C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> アルキルよりなる群から選択され、

ここで n が 1 である場合には、R³ は C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> アルキル、好ましくはメチル、であり、そしてここで R¹ および R² は同時に水素から選択されない]

に従うカチオンを含んでなるイオン性液体が提供される。

【0009】

好ましい態様では、n = 2 である場合には、R³ は水素である。

【0010】

ここで使用される際には、用語「アルキル」は置換されていてまたは置換されていない

10

20

30

40

50

くてもよい分枝鎖状もしくは非分枝鎖状の、環式もしくは非環式の、飽和もしくは不飽和の（すなわち、アルケニルまたはアルキニル）ヒドロカルビル基を意味する。環式である場合には、アルキル基は好ましくは $C_3 \sim C_{12}$ 、より好ましくは $C_5 \sim C_{10}$ 、より好ましくは $C_5$ 、 $C_6$ または $C_7$ である。非環式である場合には、アルキル基は好ましくは $C_1 \sim C_{10}$ 、より好ましくは $C_1 \sim C_6$ 、より好ましくはメチル、エチル、プロピル（ $n$ -プロピルもしくはイソプロピル）、ブチル（ $n$ -ブチル、イソブチルもしくは第三級-ブチル）またはペンチル（ $n$ -ペンチルおよびイソ-ペンチルを包含する）、より好ましくはメチル、である。従って、用語「アルキル」はここで使用される際にはアルキル（分枝鎖状もしくは非分枝鎖状）、アルケニル（分枝鎖状もしくは非分枝鎖状）、アルキニル（分枝鎖状もしくは非分枝鎖状）、シクロアルキル、シクロアルケニルおよびシクロアルキニルを包含することが認識されよう。

10

**【0011】**

アルキル基は1個もしくはそれ以上の置換基で置換されていてもよく、ここで可能な置換基はアルキル、アリール、ヘテロアリール、アリールアルキル（例えば置換されたおよび未置換のアルキルベンジルを包含するベンジル）、ハロゲン原子およびハロゲン-含有基、例えばハロアルキル（例えばトリフルオロメチル）またはハロアリール（例えばクロロフェニル）、アルコール類（例えばヒドロキシ、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアリール、（アリール）（ヒドロキシ）アルキル）；エーテル類（例えばアルコキシ、アリールオキシ、アルコキシアルキル、アリールオキシアルキル、アルコキシアリール、アリールオキシアリール）およびカルボキシル（例えばカルボキシアルデヒド、アルキル-もしくはアリール-カルボニル、カルボキシ、カルボキシアルキルまたはカルボキシアリール）、アミド並びにニトリルを包含する。

20

**【0012】**

上記の式Iの制約に従うと、 $R^1$ および $R^2$ は同一もしくは相異なることができそして1つの態様では異なる。

**【0013】**

$R^1$ および $R^2$ は一緒になって少なくとも2個の炭素原子および1個の窒素原子を含んでなる複素環式環を形成することができる。

**【0014】**

ここで使用される際には、「複素環式環」は少なくとも3個の員、好ましくは3-12個の員、より好ましくは5もしくは6個の員を含有し、それらの中の1個の員がN原子でありそして他の員の少なくとも2個がC原子である単環式の、飽和もしくは部分的な飽和の、複素環式基をさす。好ましくは、複素環式環は未置換である。非限定例によると、適当なN-ヘテロシクリル基はアジリジニル、アゼチジニル、ピロリジニル、ピペリジニル、アゼパニル、アゾカニル、アゾナニル、アゼカニル、アザシクロウンデカニルおよびアザシクロデカニルを包含する。

30

**【0015】**

ここで使用される際には、用語「アリール」は炭素環式芳香族基、例えばフェニルまたはナフチル（好ましくはフェニル）、を意味する。

**【0016】**

アリール基は1個もしくはそれ以上の置換基で置換されていてもよく、ここで可能な置換基はアルキル、アリール、ヘテロアリール、アリールアルキル（例えば置換されたおよび未置換のアルキルベンジルを包含するベンジル）、ハロゲン原子およびハロゲン-含有基、例えばハロアルキル（例えばトリフルオロメチル）またはハロアリール（例えばクロロフェニル）、アルコール類（例えばヒドロキシ、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアリール、（アリール）（ヒドロキシ）アルキル）、エーテル類（例えばアルコキシ、アリールオキシ、アルコキシアルキル、アリールオキシアルキル、アルコキシアリール、アリールオキシアリール）およびカルボキシル（例えばカルボキシアルデヒド、アルキル-もしくはアリール-カルボニル、カルボキシ、カルボキシアルキルまたはカルボキシアリール）、アミド並びにニトリルを包含する。好ましくは、アリール基は未置換である。

40

50

## 【 0 0 1 7 】

ここで使用される際には、用語「ヘテロアリアル」は1個もしくはそれ以上の好ましくはN、OおよびSから選択されるヘテロ原子を含有する芳香族基、例えばピリジル、ピロリル、キノリニル、フラニル、チエニル、オキサジアゾリル、チアジアゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、イソキサゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、イミダゾリル、ピリミジニル、インドリル、ピラジニルまたはインダゾリル、を意味する。

## 【 0 0 1 8 】

ここで使用される際には、用語「ハロゲン」は弗素、塩素、臭素またはヨウ素ラジカルを意味する。

## 【 0 0 1 9 】

10

1つの態様では、 $R^1$ または $R^2$ のいずれも水素から選択されない。

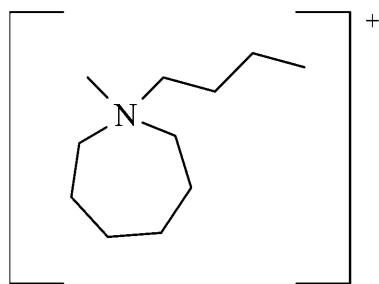
## 【 0 0 2 0 】

1つの態様では、 $R^1$ および $R^2$ の両方は場合により置換されていてもよい $C_1 - C_{12}$ アルキル基である。好ましくは、 $R^1$ は場合により置換されていてもよい $C_1 - C_6$ アルキル基でありおよび/または $R^2$ は場合により置換されていてもよい $C_1 - C_6$ アルキル基である。好ましくは、 $R^1$ および $R^2$ アルキル基は未置換である。好ましくは、 $R^1$ は未置換のブチル基である。好ましくは、 $R^2$ はメチル基である。好ましくは、イオン性液体は式I aまたはI b：

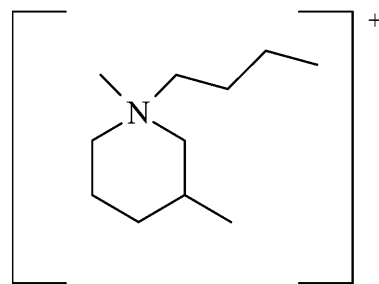
## 【 0 0 2 1 】

20

## 【 化 2 】



式 Ia



式 Ib

30

## 【 0 0 2 2 】

すなわち、それぞれ1 - ブチル - 1 - メチル - アゼパニウムまたは1 - ブチル - 1 , 3 - ジメチルピペリジニウム、のものである。

## 【 0 0 2 3 】

別の態様では、 $R^1$ および $R^2$ の一方は場合により置換されていてもよい $C_1 - C_{12}$ アルキル基でありそして他方は場合により置換されていてもよいアリアル基である。好ましくは、場合により置換されていてもよいアルキル基は場合により置換されていてもよい $C_1 - C_6$ アルキル基である。好ましくは、アルキル基は未置換である。好ましくは、アリアル基は未置換である。

40

## 【 0 0 2 4 】

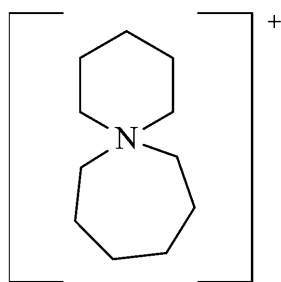
別の態様では、 $R^1$ および $R^2$ の両方は場合により置換されていてもよいアリアル基である。好ましくは、アリアル基は未置換である。

## 【 0 0 2 5 】

別の態様では、 $R^1$ および $R^2$ は一緒になって複素環式環を形成する。好ましくは、複素環式環は未置換である。好ましくは、複素環式環は5または6員の不飽和環である。この態様では、好ましくはイオン性液体カチオンは式I c：

## 【 0 0 2 6 】

## 【化 3】



式 Ic

10

## 【 0 0 2 7 】

である 6 - アゾニア - スピロ [ 5 , 6 ] ドデカンである。

## 【 0 0 2 8 】

別の態様では、イオン性液体は全てが式 I により表わされる 1 個もしくはそれ以上の異なるカチオンを含んでなる。

## 【 0 0 2 9 】

別の態様では、イオン性液体は全てが式 I により表わされる 1 個もしくはそれ以上の異なるカチオン並びにイミダゾリウム、ピラゾリウム、オキサゾリウム、チアゾリウム、トリアゾリウム、ピリジニウム、ピリダジニウム、ピリミジニウム、ホスホニウムおよびピラジニウムよりなる群から選択される 1 個もしくはそれ以上の別のカチオンを含んでなり、ここで別のカチオンまたは該別のカチオンのそれぞれはここで定義された  $C_1 - C_{12}$  アルキルまたはアリール、好ましくは  $C_1 - C_{12}$  アルキル、から選択される置換基で置換されている。

20

## 【 0 0 3 0 】

式 I に従うイオン性液体は、好ましくはビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、ジシアナミド、ヘキサハロホスフェート類(好ましくはヘキサフルオロホスフェートまたはヘキサクロロホスフェート)、テトラハロボレート類(好ましくはテトラフルオロボレートまたはヘキサクロロボレート)、ハライド類、ナイトレート類、サルフェート類、ホスフェート類、カーボネート類、スルホネート類、カルボキシレート類およびシリケート類よりなる群から選択されるアニオン  $X^-$  を含んでなる。

30

## 【 0 0 3 1 】

サルフェート類はサルフェート、ハイドロジェンサルフェート、アルキルもしくはアリールサルフェート、アルキルもしくはアリールスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、およびトルエン - 4 - スルホネート、アルキルもしくはアリールオキシアニオンサルフェート類よりなる群から選択できる。好ましくは、オキシアニオンサルフェート類はペルサルフェート( $SO_5^{2-}$ )、サルファイト( $SO_3^{2-}$ )、ハイポサルファイト( $SO_2^{2-}$ )、ペルオキシジサルファイト( $S_2O_8^{2-}$ )よりなる群から選択される。

## 【 0 0 3 2 】

ホスフェート類はホスフェート、ハイドロジェンホスフェート、ジハイドロジェンホスフェート、アルキルもしくはアリールホスフェート、アルキルもしくはアリールホスホネート類、アルキルもしくはアリールホスフィネート類、他のオキシアニオンホスフェート類およびメタホスフェートよりなる群から選択できる。

40

## 【 0 0 3 3 】

カーボネート類はカーボネートおよびハイドロジェンカーボネート、アルキルもしくはアリールカーボネート類並びに他のオキシアニオンカーボネート類よりなる群から選択できる。

## 【 0 0 3 4 】

カルボキシレート類はアルキルカルボキシレート類、アリールカルボキシレート類およ

50



びエチレンジアミンテトラアセテートよりなる群から選択できる。

【 0 0 3 5 】

ここで使用される際には、用語「アルキルカルボキシレート類」は 1 個もしくはそれ以上のカルボキシレート基、好ましくは 1、2 または 3 個のカルボキシレート基、を有するアルキル化合物をさす。アルキルカルボキシレート類はホルメート、アセテート、プロパノエート、ブタノエート、ペンタノエート、ヘキサノエート、ヘプタノエート、オクタノエート、ノナノエート、デカノエート、オキサレート、スクシネート、クロトネート、フマレートを包含する。用語「アルキルカルボキシレート類」は、ここで使用される際には、アルキル基がここで挙げられた置換基で置換されているカルボキシレート類をさらに包含し、そしてその結果としてグリコレート、ラクテート、タルトレート、ハイドロジェンタルトレート、マレート、サイトレート、トリフルオロアセテート、ペンタフルオロプロパノエート、ヘプタフルオロブタノエート、マンデレート、およびフェニルアセテートをさらに包含する。

10

【 0 0 3 6 】

ここで使用される際には、用語「アリアルカルボキシレート類」は 1 個もしくはそれ以上の懸垂カルボキシレート基、好ましくは 1、2 または 3 個のカルボキシレート基、を有するアリアル化合物をさす。アリアルカルボキシレート類はベンゾエート類、ベンゼンジカルボキシレート類、ベンゼントリカルボキシレート類、ベンゼンテトラカルボキシレート類、クロロベンゾエート、フルオロベンゾエート、ペンタクロロベンゾエート、ペンタフルオロベンゾエートおよびサリチレートを包含する。

20

【 0 0 3 7 】

好ましくは、 $X^-$  はジシアナミドまたはビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドである。

【 0 0 3 8 】

好ましくは、式 I のカチオンおよびアニオン  $X^-$  を含んでなるイオン性液体は 1 - ブチル - 1 - メチル - アゼパニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、1 - ブチル - 1 - メチル - アゼパニウムジシアナミド、6 - アゾニア - スピロ[5, 6]ドデカンビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、6 - アゾニア - スピロ[5, 6]ドデカンジシアナミド、1 - ブチル - 1, 3 - ジメチルピペリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドおよび 1 - ブチル - 1, 3 - ジメチルピペリジニウムジシアナミドなる群から選択される。

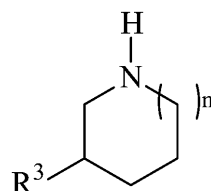
30

【 0 0 3 9 】

本発明の別の面によると、式 I に従うイオン性液体の製造方法が提供され、ここでこの方法は式 I I :

【 0 0 4 0 】

【化 4】



40

式 II

【 0 0 4 1 】

[ 式中、

$n$  は 1 または 2 であり、

$R^3$  は水素および  $C_1 - C_{12}$  アルキルよりなる群から選択され、そして

$n$  が 1 である場合には、 $R^3$  は  $C_1 - C_{12}$  アルキル、好ましくはメチル、である]

50

の化合物の少なくとも 1 回の N - 置換を含んでなる。

【 0 0 4 2 】

好ましい態様では、 $n = 2$  である場合には、 $R^3$  は水素である。

【 0 0 4 3 】

ここで使用される際には、N - 置換の段階は N - アルキル化または N - アリール化段階でありそして N - 置換剤（すなわち、N - アルキル化または N - アリール化剤）と式 I I の化合物の接触を含んでなる。そのような合成工程は当該技術で既知でありそして当業者に既知であるいずれかの方法を用いて実施しうる。好ましい態様では、N - 置換段階は N - アルキル化である。アゼパンの N - アルキル化の非限定例は the Journal of Organic Chemistry, Vol. 60, No. 26, 1995, 8371 - 8374 に記載されている。N - 置換段階はここでは以下で N - アルキル化に関して記載されるが対応する N - アリール化段階も当業者に利用可能であることは認識されよう。

10

【 0 0 4 4 】

そのもしくはは複数回のそれぞれの N - アルキル化段階は式 I I のアミン窒素を第四級化しうるいずれかの  $C_1 - C_{12}$  アルキル化試薬を用いて実施しうる。好ましくは、そのもしくはは複数回のそれぞれの N - アルキル化段階は  $C_1 - C_{12}$  アルキル化剤（例えばアルキルハライド類、アルキルスルホネート類またはアルキルサルフェート類）よりなる群から選択される  $C_1 - C_{12}$  アルキル化剤を用いて実施される。対応する N - アリール化反応はアリールスルホネート類またはアリールサルフェート類を用いて実施しうる。

20

【 0 0 4 5 】

好ましくは、そのもしくはは複数回のそれぞれの N - アルキル化反応は不活性溶媒、例えばアセトニトリル、アセトン、メタノールまたはジクロロメタン、の中で実施しうる。

【 0 0 4 6 】

1 つの態様では、1 回の N - 置換段階が実施される。この態様の方法を用いて製造されるイオン性液体は式 I により記載された式を有し、ここで  $R^1$  または  $R^2$  は水素である。

【 0 0 4 7 】

別の態様では、2 回の N - 置換段階が実施される。この態様の方法を用いて製造されるイオン性液体は式 I により記載された式を有し、ここで  $R^1$  または  $R^2$  のいずれも水素でない。

30

【 0 0 4 8 】

2 回の N - 置換段階を含んでなる態様では、両方の N - 置換段階は同じ N - 置換剤を用いて実施しうる。好ましくは、それぞれの N - 置換段階に関して異なる N - 置換剤が使用される。

【 0 0 4 9 】

2 回の N - 置換段階は順次または同時に実施することができそして好ましくは順次に実施される。

【 0 0 5 0 】

好ましくは、2 回の N - 置換段階は異なる N - 置換剤を用いて順次に実施される。好ましくは、第一の N - 置換段階は N - アルキル化剤である臭化ブチルを用いて実施される。好ましくは、第二の N - 置換段階は N - アルキル化剤であるヨウ化メチルを用いて実施される。

40

【 0 0 5 1 】

好ましくは、1 回のまたは第一の N - 置換段階は約 100 °C より低い、より好ましくは約 75 °C より低い、より好ましくは約 50 °C より低い、より好ましくは約 20 °C より低い、温度において実施される。

【 0 0 5 2 】

2 回の N - 置換段階がある態様では、好ましくは 2 回の N - 置換段階は順次に実施される。第二の N - 置換段階は約 100 °C より低い、より好ましくは約 75 °C より低い、より好ましくは約 50 °C より低い、より好ましくは約 20 °C より低い、温度において実施され

50

る。好ましくは、試薬を加えた後に反応混合物を約 0 ~ 約 100 の、より好ましくは約 0 ~ 約 75 の、より好ましくは約 0 ~ 約 50 の、より好ましくはほぼ室温の、温度に暖められる。

【0053】

1 回のまたは第二の N - 置換段階のアニオン成分はイオン性液体アニオン  $X^-$  を生成しうる。好ましくは、1 回のまたは第二の N - 置換段階のアニオン成分はハライド類、スルホネート類およびサルフェート類よりなる群から選択される。

【0054】

別の態様では、この方法は N - 置換された塩生成物のアニオン交換の段階をさらに含んでなりうる。アニオン交換前に、過剰の N - 置換剤を、例えば、蒸発により除去しうる。さらに、N - 置換された塩生成物をアニオン交換段階前に溶媒で洗浄しうる。

10

【0055】

アニオン交換段階は、場合によって不活性雰囲気中での、N - 置換された溶液生成物とイオン交換剤の接触を含んでなる。好ましくは、アニオン交換段階は約 0 ~ 約 100 の、より好ましくは約 0 ~ 約 75 の、より好ましくは約 0 ~ 約 50 の、より好ましくはほぼ室温の、温度において実施される。好ましくは、N - 置換された溶液生成物およびイオン交換剤を接触させそして数時間（例えば、約 0.5 ~ 約 24 時間、好ましくは約 1 ~ 約 15 時間、より好ましくは約 4 ~ 約 12 時間）にわたり攪拌する。イオン交換剤は以上で定義された  $X^-$  アニオンを含んでなるがそれは 1 回のまたは第二の N - 置換段階から得られた生成物中に存在する 1 回のまたは第二の N - 置換段階のアニオン成分とは異なる。

20

【0056】

好ましくは、イオン交換剤はこれまでに定義したアニオン  $X^-$  の金属塩である。好ましくは、金属はアルカリ金属またはアルカリ土類金属である。

【0057】

場合により行われるアニオン交換段階は典型的には溶液中で実施される。アニオン交換反応で使用される溶媒は反応物および生成物に対して不活性でなければならずそしてメタノール、エタノール、アセトン、アセトニトリルおよび水、好ましくは水、を包含する。1 つの態様では、あまり所望されないアニオンを含んでなる組成物からの所望するアニオンを含んでなる組成物の分離を可能にするであろう適当な溶媒または溶媒の混合物の選択は当該技術で既知でありそして実施例 1 に例示される。所望するアニオンを含んでなる組成物を次に適当な技術、例えば反応物溶媒の蒸発、デカンテーション、再結晶化および / または濾過、を用いて回収することができる。

30

【0058】

別の態様では、アニオン交換剤を N - 置換された塩生成物と接触させそして溶媒中である期間、すなわち約 5 時間以上、にわたり混合することができる。所望するアニオンを含んでなる組成物を次に適当な技術、例えば反応物溶媒の蒸発、デカンテーション、再結晶化および / または濾過、を用いて回収することができる。

【0059】

好ましくは、式 II はアゼパンおよび 3 - メチルピペリジンよりなる群から選択される化合物を表す。

40

【0060】

1 つの態様では、式 II はアゼパンを表すことができる。式 II により表わされるアゼパンは 1, 6 - ヘキサンジアミンの製造の副生物でありうる。別の態様では、式 II は 3 - メチルピペリジンを表すことができる。式 II により表わされる 3 - メチルピペリジンは 2 - メチル - 1, 5 - ペンタンジアミンの製造の副生物でありうる。これらの副生物態様では、1, 6 - ヘキサンジアミンはヘキサンジニトリルの水素化により製造することができそして 2 - メチル - 1, 5 - ペンタンジアミンは 2 - メチルペンタンジニトリルの水素化により製造することができる。

【0061】

50

この態様では、水素化反応は好ましくは水素気体および触媒、例えば鉄触媒またはラネーコバルト触媒、の存在下で実施される。水素化反応は好ましくは高められた温度（例えば、約 30 ～ 約 500 、好ましくは約 50 ～ 約 350 、好ましくは約 80 ～ 約 200 、好ましくは約 80 ～ 約 150 ）において実施される。水素化反応は好ましくは高められた圧力（例えば、約 400 p s i g ～ 約 8000 p s i g 、好ましくは約 1000 p s i g ～ 約 6000 p s i g 、好ましくは約 1500 p s i g ～ 約 5000 p s i g 、好ましくは約 3000 p s i g ～ 約 5000 p s i g ）において実施される。好ましくは、鉄触媒を使用する時には、水素化反応は 80 ～ 約 200 、好ましくは約 140 、の温度および / または約 1500 p s i g ～ 約 5000 p s i g 、好ましくは約 4500 p s i g 、の圧力において実施される。好ましくは、ラネーコバルト触媒を使用する時には、水素化反応は 80 ～ 約 150 、好ましくは約 115 、の温度および / または約 400 p s i g ～ 約 2500 p s i g 、好ましくは約 800 p s i g 、の圧力において実施される。好ましくは、式 I I の化合物は生成物混合物、すなわち粗製 1, 6 - ヘキサンジアミンまたは 2 - メチル - 1, 5 - ペンタンジアミン、から減圧および高められた温度における蒸留により分離される。

10

#### 【0062】

本発明の別の面によると、化学方法における本発明のイオン性液体の使用が提供される。

#### 【0063】

ここで使用される際には、用語「化学方法」は化学において使用されるいずれかの方法をさす。本発明の化学方法は分離、抽出および合成を包含し、そして例えば溶媒としてのそして触媒、生触媒 ( b i o c a t a l y s t s ) としての、並びに酵素工程におけるイオン性液体の使用を包括する。本発明の化学方法は熱貯蔵用途、燃料電池、電池流体、重合、触媒作用、蛋白質精製、金属沈着における、並びに潤滑剤および界面活性剤としてのイオン性液体の使用をさらに包括する。

20

#### 【0064】

ここで使用される化学方法によると、出願人の開示のイオン性液体は電解質として使用される時の例えば水性電解質より高い分解電圧により特徴づけられるそれらの陰極安定性にも関連する。この比較的高い分解電圧はそれらの「電気化学的窓 ( e l e c t r o c h e m i c a l w i n d o w ) 」の測定により暗示される。物質の電気化学的窓は物質が酸化または還元されなくなる間の電圧範囲である。

30

#### 【0065】

電気化学的窓は専門家にとって普遍的に既知の方法である循環電圧電流計方法を用いて測定される。簡単に述べると、循環電圧電流計分析は 2 つの電極間の電解質中の電圧を変動させそして電圧の変化に関して電流における変化を測定することにより実施される。生じた循環電圧電流記録 ( v o l t a m m o g r a m ) は適用された電圧 ( ボルト ) に対する電流 ( アンペア ) のプロットで表わされる。ビス ( トリフルオロメチルスルホニル ) アミドアニオンと共に使用される時の、前記の式 I a および I b に従うここで報告され、そして A g / A g + 対比電極に対してガラスカロメル ( G C ) 上で測定されたイオン性液体は - 3 . 5 ボルト ~ + 3 . 0 ボルトの酸化または還元されない安定性の窓を示す。

40

#### 【0066】

ここで開示された I L 類に関する化学方法として、ナイロン 6 またはナイロン 66 からの解重合生成物の電気 - 酸化が提示される。引用することにより本発明の内容となる M c K i n n e y 他の特許第 5, 468, 900 号明細書の教示によると、酸化用の少なくとも電気化学的手段によるナイロン 6 および / またはナイロン 6, 6 からアジピン酸への転化が提示される。M c K i n n e y 他は種々の酸化技術を例示しており、それからはアジピン酸を生成するための 6 - アルキルアミノヘキサン酸の酸化を例えば空気、酸素または過酸化水素を用いる種々の酸化技術により実施しうる。或いは、解重合が完了した後に酸化をその後の段階で実施することもできる。酸化を電気化学的に実施することもできる。解重合生成物を解重合反応混合物から単離しそして電気分解前に電解質を含有する適

50

用な溶媒の中に再溶解しうる。或いは、電解質を重合反応混合物に直接加えて解重合生成物の単離の必要性を回避することができる。場合により、酸化触媒を溶液に加えることができる。酸化される混合物を定期的に検査しそして実質的な量のアジピン酸が製造されるまで工程を続けうる。或いは、理論数のクーロンが流れるまで酸化を続けることもできる。その時点で溶媒を除去しそしてアジピン酸を他の反応生成物であるアルキルアミドを含む混合物から結晶化によりまたは他の手段により回収することができる。

【0067】

出願人は、ここに開示されそして電解質および溶媒として使用する時に高い陰極安定性を有するイオン性液体を使用する化学方法を使用して M c k i n n e y 他により開示されたものと同じ物質を電気化学的に酸化しうることを信ずる。化学方法は、脂肪族モノカルボン酸を用いる解重合によりナイロン6および/またはナイロン6,6をアジピン酸単量体に転化してアルキルアミド類を生成し、その後の場合により鉱酸、例えば硫酸および燐酸、を加えながらの溶媒および電解質としてのイオン性液体だけを用いて行われるアルキルアミド類からアジピン酸への電気化学的酸化を行うことを提案する。

10

【0068】

出願人は、ナイロン6の主要なアセチル化生成物である6-アセトアミドヘキサン酸の電気化学的酸化を電解質としてのイオン性液体溶媒を実質的に用いて行いうることを信ずる。場合により、酸性共溶媒である硫酸を存在させて生ずる溶液に導電率を付加してもよい。M c k i n n e y 他の教示に従い、6-アセトアミドヘキサン酸を1インチ離れて並行している白金箔電極が装備された単一区画電気分解セルの中に入れそして7グラムの6-アセトアミドヘキサン酸および75mlのイオン性液体および2mlの濃硫酸を充填する。電気分解中にセルの内容物を磁気スターを用いて攪拌する。電極を適当な直流電力源、電流計および電量計を含む電気回路に連結する。電気分解は480ミリアンペアの電流において2.9ボルトのセル電圧において8074クーロンを蓄積するのに十分な時間にわたり実施される。そのような実験的実施の最後に、GC/MSにより試験された試料は主成分が6-アセトアミドヘキサン酸、アジピン酸および5-ホルミル吉草酸であることを示すであろう。生成物混合物がアジピン酸および6-アセトアミドヘキサン酸(目盛り付けされた液体クロマトグラフィーによる定量分析により測定される)を6-アセトアミドヘキサン酸の約50%転化率で含有しており約70%の電流効率においてモル基準で70%のアジピン酸を生成すると見出されることが信じられる。

20

30

【0069】

上記のものと同様な方法で、ナイロン6,6のアセチル化生成物であるN,N'-ヘキサメチレンビスアセトアミドの電気化学的酸化が予期される。以上で使用されたものと同じ電気分解装置が使用される。セルに4グラムのN,N'-ヘキサメチレンビスアセトアミドおよび75mlのイオン性液体および2mlの濃硫酸を充填する。電気分解は480ミリアンペアの電流において3.1ボルトのセル電圧において8050クーロンを蓄積するのに十分な時間にわたり実施される。実施の終了時にGC/MSにより試験される試料は主成分がN,N'-ヘキサメチレンビスアセトアミド、6-アセトアミドヘキサン酸、アジピン酸、5-ホルミル吉草酸および6-アセトアミドカプロアルデヒドであることを示すであろうことが予期される。N,N'-ヘキサメチレンビスアセトアミドの60%転化率において、モル基準で6-アセトアミドヘキサン酸への13%収率およびアジピン酸への18%収率が予期される。

40

【0070】

本発明の別の面によると、イオン性液体の製造における前駆体としてのアゼパンおよび3-メチルピペリジンの使用が提供される。

【0071】

本発明を以下の実施例によりさらに説明する。実施例は説明目的だけのためでありそして上記の本発明を限定することは意図しない。発明の範囲から逸脱しない詳細事項の変更を行うことができる。

【発明を実施するための形態】

50

## 【 0 0 7 2 】

## 実施例

## 【 実施例 1 】

## 【 0 0 7 3 】

アゼパンの第一の N - 置換を N - アルキル化剤として臭化ブチルを用いて行って 1 - ブチルアゼパンを生成した。氷水浴により温度を 20 に保ちながら等モル量の臭化ブチルをアゼパンのメタノール中溶液に滴下した。混合物を炭酸カリウムで加水分解し、エーテルで抽出し、そして  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  上で乾燥した。溶液を減圧において分別蒸留しそして沸点 195 を有する画分を集めた。 $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 0.90 (t, 3H), 1.28 (六隅子, 2H), 1.42 (m, 2H), 1.60 (広い m, 8H), 2.42 (m, 2H), 2.60 (m, 4H)。

10

## 【 0 0 7 4 】

この後に、第二の N - 置換を 1 - ブチルアゼパンに対して N - アルキル化剤としてヨウ化メチルを用いて行ってヨウ化 1 - ブチル - 1 - メチルアジパニウムを生成した。氷水浴により温度を 20 より低く保ちながらわずかに過剰のヨウ化メチルをジクロロメタン中の 1 - ブチルアゼパンに滴下した。反応混合物を次に放置して室温に暖めそして ( $^1\text{H}$  nmr を用いて測定して) アミンの完全転化となるまで攪拌した。ジエチルエーテルを次に反応混合物に加えそして白色沈殿を濾過し、エーテルで洗浄しそして空气中で乾燥した。白色固体であるヨウ化 1 - ブチル - 1 - メチルアジピニウムは 214 において溶解した。 $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 1.00 (t, 3H), 1.40 (m, 2H), 1.78 (m, 6H), 1.90 (m, 4H), 3.02 (s, 3H), 3.30 (m, 2H), 3.40 (m, 4H)。

20

## 【 0 0 7 5 】

水中に溶解させたわずかに過剰のリチウムビス [(トリフルオロメチル) スルホニル] イミドをヨウ化 1 - ブチル - 1 - メチルアジピニウムの水溶液に加えそして室温において約 5 時間にわたり攪拌した。反応混合物を分離漏斗に移しそして重い層を水で数回洗浄した。少量のジクロロメタンの添加が水および有機層の分離を促進した。重い有機層を次に蒸発乾固して薄黄色液体である 1 - ブチル - 1 - メチルアジピニウムビス [(トリフルオロメチル) スルホニル] イミドを残した。ES / MS 170 (カチオン  $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}$ ), -280 (アニオン  $\text{C}_2\text{F}_6\text{NS}_2\text{O}_4$ )。

30

## 【 実施例 2 】

## 【 0 0 7 6 】

ヨウ化 1 - ブチル - 1 - メチルアジパニウムを実施例 1 に従い製造した。

## 【 0 0 7 7 】

わずかに過剰の銀ジシアナミド ( $\text{AgO}$  および  $\text{NaN}(\text{CN})_2$  から製造したて) をヨウ化 1 - ブチル - 1 - メチルアジピニウムの水溶液に加えそして室温において数時間にわたり攪拌した。反応混合物を濾過しそして濾液を蒸発乾固して透明な液体である 1 - ブチル - 1 - メチルアジピニウムジシアナミドを残した。ES / MS 170 (カチオン  $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}$ ), -66 (アニオン  $\text{C}_2\text{N}_3$ )。

40

## 【 実施例 3 】

## 【 0 0 7 8 】

3 - メチルピペリジンの第一の N - 置換を N - アルキル化剤として臭化ブチルを用いて行って 1 - ブチル - 3 - メチルピペリジンを生成した。氷水浴により温度を 20 に保ちながら等モル量の臭化ブチルを 3 - メチルピペリジンのメタノール中溶液に滴下した。混合物を炭酸カリウムで加水分解し、エーテルで抽出し、そして  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  上で乾燥した。溶液を減圧において分別蒸留しそして沸点 195 を有する画分を集めた。 $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 0.82 (d, 3H), 0.90 (t, 3H), 1.30 (m, 2H), 1.48 (m, 2H), 1.65 (m, 5H), 2.24 (m, 2H), 2.82 (m, 4H)。

50

## 【 0 0 7 9 】

その後、第二の N - 置換を 1 - ブチル - 3 - N - メチルピペリジンに対してアルキル化剤としてヨウ化メチルを用いて行ってヨウ化 1 - ブチル - 1 - メチル - 3 - メチルピペリジニウムを生成した。氷水浴により温度を 20 より低く保ちながらわずかに過剰のヨウ化メチルをジクロロメタン中の 1 - ブチル - 3 - メチルピペリジンに滴下した。反応混合物を次にそのまま室温に暖めそして ( $^1\text{H}$  nmr を用いて測定して) アミンの完全転化となるまで攪拌した。ジエチルエーテルを次に反応混合物に加えそして白色沈殿を濾過し、エーテルで洗浄しそして空气中で乾燥した。白色固体形態のヨウ化 1 - ブチル - 1 - メチル - 3 - メチルピペリジニウムは 204 において溶融した。  $^1\text{H}$  - NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 1.00 (d, 3H), 1.02 (t, 3H), 1.48 (m, 2H), 1.82 (m, 2H), 2.10 (m, 5H), 3.28 (s, 3H), 3.60 (m, 2H), 3.70 (m, 4H)。

10

## 【0080】

水中に溶解させたわずかに過剰のビス[(トリフルオロメチル)スルホニル]イミドをヨウ化 1 - ブチル - 1 - メチル - 3 - メチルピペリジニウムの水溶液に加えそして室温において約 5 時間にわたり攪拌した。反応混合物を分離漏斗に移しそして重い層を水で数回洗浄した。少量のジクロロメタンの添加が水および有機層の分離を促進した。重い有機層を次に蒸発乾固して薄黄色液体である 1 - ブチル - 1 - メチル - 3 - メチルピペリジニウムビス[(トリフルオロメチル)スルホニル]イミドを残した。ES/MS 170 (カチオン  $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}$ ), -280 (アニオン  $\text{C}_2\text{F}_6\text{NS}_2\text{O}_4$ )。

20

## 【実施例 4】

## 【0081】

ヨウ化 1 - ブチル - 1 - メチル - 3 - メチルピペリジニウムを実施例 3 に従い製造した。

## 【0082】

わずかに過剰の銀ジシアナミド ( $\text{AgO}$  および  $\text{NaN}(\text{CN})_2$  から製造したて) をヨウ化 1 - ブチル - 1 - メチル - 3 - メチルピペリジニウムの水溶液に加えそして約 5 時間にわたり攪拌した。反応混合物を濾過しそして濾液を蒸発乾固して透明な液体である 1 - ブチル - 1 - メチル - 3 - メチルピペリジニウムジシアナミドを残した。ES/MS 170 (カチオン  $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}$ ), -66 (アニオン  $\text{C}_2\text{N}_3$ )。

30

## 【実施例 5】

## 【0083】

わずかに過剰の 1, 5 - ジブロモペンタンをアゼパンおよび水酸化ナトリウムの水中溶液に滴下しそして環流下で数時間にわたり攪拌した。溶液を次に室温に冷却しそして水性水酸化ナトリウムで希釈した。反応混合物を次にクロロホルムで抽出し、水で数回洗浄しそして蒸発乾固して 260 の融点を有する白色固体である臭化 6 - アゾニア - スピロ[5, 6]ドデカンを生成した。  $^1\text{H}$  - NMR (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) 1.50 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.75 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 3.20 (t, 4H, N- $\text{CH}_2$ ), 3.30 (t, 4H, N- $\text{CH}_2$ )。

## 【0084】

水中に溶解させたわずかに過剰のリチウムビス[(トリフルオロメチル)スルホニル]イミドを臭化 6 - アゾニア - スピロ[5, 6]ドデカンの水溶液に加えそして室温において数時間にわたり攪拌した。反応混合物を分離漏斗に移しそして重い層を水で数回洗浄した。少量のジクロロメタンの添加が水および有機層の分離を促進した。重い有機層を次に蒸発乾固して 96 の融点を有する薄黄色固体である 6 - アゾニア - スピロ[5, 6]ドデカンビス[(トリフルオロメチル)スルホニル]イミドを残した。ES/MS 168 (カチオン  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}$ ), -280 (アニオン  $\text{C}_2\text{F}_6\text{NS}_2\text{O}_4$ )。

40

## 【実施例 6】

## 【0085】

臭化 6 - アゾニア - スピロ[5, 6]ドデカンを実施例 5 に従い製造した。

## 【0086】

50

わずかに過剰の銀ジシアナミド（ $\text{AgO}$ および $\text{NaN}(\text{CN})_2$ から製造したて）を臭化6-アゾニア-スピロ[5,6]ドデカンの水溶液に加えそして室温において数時間にわたり攪拌した。反応混合物を濾過しそして濾液を蒸発乾固して148の融点を有する白色固体である6-アゾニア-スピロ[5,6]ドデカンジシアナミドを残した。ES/MS 168（カチオン $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}$ ）, -66（アニオン $\text{C}_2\text{N}_3$ ）。

【実施例7】

【0087】

ヘキサンジニトリルを水素気体および鉄触媒の存在下で140の高められた温度および4500 psigの高められた圧力において水素化した。水素化後に、副生物であるアゼパンを主反応生成物である1,6-ヘキサンジアミンから減圧および高められた温度における蒸留により分離した。

10

【0088】

アゼパン副生物を次に、例えば実施例1、2、5および6における方法により、本発明のイオン性液体を製造するために使用した。

【実施例8】

【0089】

2-メチルペンタンジニトリルを水素気体およびラネーコバルト触媒の存在下で115の高められた温度および800 psigの高められた圧力において水素化した。水素化後に、副生物である3-メチルピペリジンを主反応生成物である2-メチル-1,5-ペンタンジアミンから減圧および高められた温度における蒸留により分離した。

20

【0090】

アゼパン副生物を次に、例えば実施例3および4における方法により、本発明のイオン性液体を製造するために使用した。

【手続補正書】

【提出日】平成20年10月27日(2008.10.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

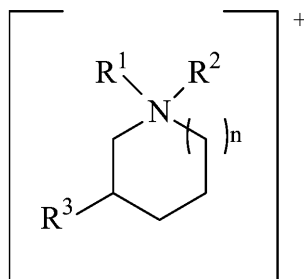
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式I:

【化1】



式I

[式中、

nはであり、

$\text{R}^1$ はH、 $\text{C}_{1-12}$ アルキル、アリールよりなる群から選択され、または $\text{R}^2$ と一緒になって複素環式環を形成でき、

$\text{R}^2$ はH、 $\text{C}_{1-12}$ アルキル、アリールよりなる群から選択され、または $\text{R}^1$ と一緒になって複素環式環を形成でき、そして



$R^3$  は水素および  $C_1 - C_{12}$  アルキルよりなる群から選択される ]  
に従うカチオンを含んでなるイオン性液体。

【請求項 3】

$R^3$  が水素である、請求項 1 に記載のイオン性液体。

【請求項 4】

$R^1$  がメチル基である、請求項 1 または 3 のいずれか 1 項に記載のイオン性液体。

【請求項 5】

$R^2$  がブチル基である、請求項 1、3、または 4 のいずれか 1 項に記載のイオン性液体。

【請求項 6】

ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、ジシアナミド、ヘキサハロホスフェート類、テトラハロボレート類、ハライド類、ナイトレート類、サルフェート類、ホスフェート類、カーボネート類、スルホネート類、カルボキシレート類およびシリケート類よりなる群から選択されるアニオン  $X^-$  をさらに含んでなる、前記請求項のいずれか 1 項に記載のイオン性液体。

【請求項 7】

スルホネート類およびカルボキシレート類がそれぞれアルキルスルホネート類およびアルキルカルボキシレート類である、請求項 6 に記載のイオン性液体。

【請求項 8】

$X^-$  がビス(トリフルオロメタンズルホニル)イミドである、請求項 6 に記載のイオン性液体。

【請求項 9】

$X^-$  がジシアナミドである、請求項 6 に記載のイオン性液体。

【請求項 10】

1 - ブチル - 1 - メチル - アゼパニウムビス(トリフルオロメタンズルホニル)イミドである請求項 6 または 8 に記載のイオン性液体。

【請求項 11】

1 - ブチル - 1 - メチル - アゼパニウムジシアナミドである請求項 6 または 9 に記載のイオン性液体。

【請求項 12】

6 - アゾニア - スピロ[5, 6]ドデカンビス(トリフルオロメタンズルホニル)イミドである請求項 6 または 8 に記載のイオン性液体。

【請求項 13】

6 - アゾニア - スピロ[5, 6]ドデカンジシアナミドである請求項 6 または 9 に記載のイオン性液体。

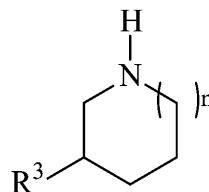
【請求項 16】

化学方法における請求項 1 および 3 - 13 のいずれか 1 項に記載のイオン性液体の使用。

【請求項 17】

請求項 1 および 3 - 13 に記載のイオン性液体の製造方法であって、  
該方法が式 I I :

【化 2】



式 II

[ 式中、

n は 2 であり、

$R^3$  は水素および  $C_{1-12}$  アルキルよりなる群から選択される]

の化合物の少なくとも 1 回の N - 置換を含んでなる方法。

【請求項 18】

2 回の N - 置換段階が行われる、請求項 17 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 19】

N - 置換剤がアルキルハライド類、アルキルスルホネート類、アリールスルホネート類、アルキルサルフェート類およびアリールサルフェート類よりなる群から選択される、請求項 17 または請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

方法が 1 回の N - 置換段階を含んでなりそして N - 置換段階のアニオン成分がイオン性液体アニオン  $X^-$  である、請求項 17 - 19 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 21】

方法が 2 回の N - 置換段階を含んでなりそして第二の N - 置換段階のアニオン成分がイオン性液体アニオン  $X^-$  である、請求項 17 - 19 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 22】

N - 置換された塩生成物とイオン交換剤のイオン交換をさらに含んでなる請求項 17 - 19 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 23】

イオン交換剤がビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、ジシアナミド、ヘキサハロホスフェート類、テトラハロボレート類、ハライド類、ナイトレート類、サルフェート類、ホスフェート類、カーボネート類、スルホネート類、カルボキシレート類およびシリケート類よりなる群から選択される  $X^-$  を含んでなる、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

スルホネート類およびカルボキシレート類がそれぞれアルキルスルホネート類およびアルキルカルボキシレート類である、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

$X^-$  がビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドである、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 26】

アニオン  $X^-$  がジシアナミドである、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 27】

イオン交換溶液がアニオン  $X^-$  の金属塩である、請求項 22 - 26 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 28】

金属がアルカリ金属またはアルカリ土類金属である、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 29】

式 I I の化合物がアゼパンである請求項 17 - 28 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 31】

式 I I の化合物が 1, 6 - ヘキサンジアミンの製造の副生物である、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 32】

式 I I の化合物が 2 - メチル - 1, 5 - ペンタンジアミンの製造の副生物である、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 33】

イオン性液体の製造における前駆体としてのアゼパンの使用。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2008/065048

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07D211/14 C07D223/04 C25B3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/072785 A (UNIV BELFAST [GB]; EARLE MARTYN JOHN [GB]; FROHLICH UTE [GB]; HUQ SUSA) 13 July 2006 (2006-07-13) claims; examples	1-22
X	DATABASE WPI Week 200604 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-034220 XP002491548 & JP 2005 347176 A (TOMIYAMA YAKUHI KOGYO KK) 15 December 2005 (2005-12-15) abstract	1, 12, 13, 16
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*I\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 August 2008

Date of mailing of the international search report

25/08/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bosma, Peter

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2008/065048

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	F. POTMISCHIL ET AL: "Saturated amine oxides: part 8. Hydroacridines" MAGNETIC RESONANCE IN CHEMISTRY, JOHN WILEY, CHICHESTER, GB, vol. 45, no. 3, January 2007 (2007-01), pages 231-235, XP002491544 ISSN: 0749-1581 the whole document	1,2,4,16
X	DATABASE CAPLUS [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; YOSHIDA, AKIYOSHI ET AL: "Aromatic basic ethers with antispasmodic activity. I. Synthesis and anticholinergic activities of 3-(N,N-disubstituted amino)-1-phenylpropyl phenyl ether derivatives" XP002491545 retrieved from STN Database accession no. 1973:418270 abstract & YAKUGAKU ZASSHI, 93(4), 508-18 CODEN: YKKZAJ; ISSN: 0031-6903, 1973,	1,2,4
X	DATABASE CAPLUS [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; YANINA, A. D. ET AL: "Hofmann cleavage of 1-azabicyclo[3.2.1]octane" XP002491546 retrieved from STN Database accession no. 1959:122178 abstract & ZHURNAL OBSHCHEI KHIMII, 29, 485-93 CODEN: ZOKHA4; ISSN: 0044-460X, 1959,	1,4
X	DATABASE CAPLUS [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; YANINA, A. D. ET AL: "Hofmann cleavage of 1-azabicyclo[3.2.1]octanes. II. Cleavage of 7-methyl-1-azabicyclo[3.2.1]octane" XP002491547 retrieved from STN Database accession no. 1960:128944 abstract & ZHURNAL OBSHCHEI KHIMII, 30, 526-33 CODEN: ZOKHA4; ISSN: 0044-460X, 1960,	1,2

-/-

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2008/065048

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>BLICKE F F ET AL: "Polycyclic Quarternary Ammonium Salts. III" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC.; US, US, vol. 76, 1 January 1954 (1954-01-01), pages 5099-5103, XP002459655 ISSN: 0002-7863 the whole document</p>	1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/065048

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006072785 A	13-07-2006	CN 101137436 A EP 1841533 A2 KR 20070101301 A	05-03-2008 10-10-2007 16-10-2007
JP 2005347176 A	15-12-2005	NONE	

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ウィストン, キース

イギリス・ダーラム デイエル 3 8 イーワイ・ダーリントン・ハートフオードロード 1 2

Fターム(参考) 4C034 DB20

4C054 AA02 CC02 DD01 EE01 FF01

4C065 AA13 BB14 CC01 DD01 EE02 HH09 JJ01 KK09 LL01 PP01